

Наумова М.С., Платонов В.В., Осипов В.В.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА $\text{Fe:MgAl}_2\text{O}_4$

Аннотация. В работе описывается процесс синтеза нанопорошка алюмомагниевого шпинели, легированной ионами железа, методом лазерного испарения. Приведены результаты анализа полученного порошка и их объяснение.

Ключевые слова: нанопорошок, алюмомагниевого шпинель, лазер, лазерный синтез.

Abstract. The work describes a synthesis process of magnesium aluminate spinel nanopowder obtained by laser evaporation method and doped with iron ions. Analysis of the final powder is presented.

Keywords: nanopowder, magnesium aluminate spinel, laser, laser synthesis.

Введение

Одно из актуальных на сегодняшний день применений нанопорошков – изготовление различных видов керамик, включая оптические и так называемые лазерные керамики, которые служат активными средами твердотельных лазеров. Важное требование, предъявляемое к таким материалам – максимально близкая к теоретически возможной прозрачность на длине волны генерируемого излучения (как правило, это инфракрасный диапазон). Данному требованию удовлетворяют монокристаллические матрицы с внедренными активными примесными центрами и керамики, изготовленные из порошков с наноразмерными зёрнами. Однако, по сравнению с монокристаллами аналогичного состава, нанокерамики обладают рядом преимуществ, таких как относительная быстрота изготовления, возможность введения больших концентраций активных центров, а также равномерное распределение их по объёму, большие размеры получаемых образцов и возможность синтеза многослойных керамик.

Перспективным материалом для создания востребованных в настоящее время лазеров среднего инфракрасного диапазона является алюмомагниевого шпинель MgAl_2O_4 . Например, она может использоваться в лазерах с активными центрами в виде ионов Fe^{2+} , которые в настоящий момент изготавливаются на основе монокристаллов ZnSe и ZnS [1,2]. Длина волны излучения лазеров на ионах железа составляет 4-5 мкм, следовательно, керамика из шпинели, максимальная прозрачность которой лежит в диапазоне 2,5-4,5 мкм [3], имеет шансы стать заменой монокристаллам. Она также обладает более высокой температурой плавления, по сравнению с ZnS и ZnSe , что позволит генерировать излучение высокой мощности.

Однако к исходным порошкам для синтеза лазерных керамик предъявляется ряд строгих требований. Они должны быть химически чистыми и состоять из частиц малого размера со слабой степенью агломерации [4]. Такими свойствами обладают нанопорошки, получаемые методом лазерного испарения мишени [5, 6], который реализуется и изучается в лаборатории квантовой электроники Института электрофизики УрО РАН. Данный метод заключается в испарении вещества под воздействием мощного лазерного излучения с последующей конденсацией в потоке газа и образованием наночастиц. При этом в испаряемых материалах могут происходить такие процессы, как вхождение атомов примеси в кристаллическую решётку и образование твёрдого раствора. Испаряя мишень соответствующего состава, можно получить частицы с необходимой структурой, одновременно допированные ионами какого-либо элемента. Таким образом, метод лазерного синтеза позволяет изготавливать нанопорошки для создания высокопрозрачных керамик с примесями, встроенными в кристаллическую решётку. Например, в работе [7] показано изготовление нанопорошка с заданной стехиометрией и оптической керамики Nd^{2+}YAG . В настоящей работе исследуется синтез нанопорошка алюмомагниевого шпинели $\text{Fe:MgAl}_2\text{O}_4$ с помощью волоконного иттербиевого лазера, а также приводятся результаты его анализа различными методами и их обсуждение.

Состав мишени и методика эксперимента

Мишень для приготовления нанопорошка алюмомагниевого шпинели была изготовлена из микропорошков оксидов Al_2O_3 , MgO и Fe_2O_3 . Смесь с изначальным составом $(1,65\text{mol.}\%\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MgO}):1,3\text{Al}_2\text{O}_3$ была спрессована в плоскую цилиндрическую форму и спечена на воздухе при температуре 1400°C в течении 5 часов.

Блок-схема установки для получения нанопорошков приведена на Рисунке 1. Излучение лазера (1) оптической головкой (2) фокусировалось на мишень (3), расположенную в испарительной камере (4). Мембранным насосом (5) через систему прокачивался атмосферный воздух. Его объемный расход измерялся ротаметром (6). На входе в систему воздух очищался от пыли в фильтре (7). Продукты испарения мишени вместе с потоком воздуха попадали сначала в циклон (8), в котором осаждались почти все крупные капли и осколки мишени, затем – в рукавный бумажный фильтр (9), используемый для сбора наночастиц. Перед выбросом в атмосферу воздух окончательно очищался в фильтре (10).

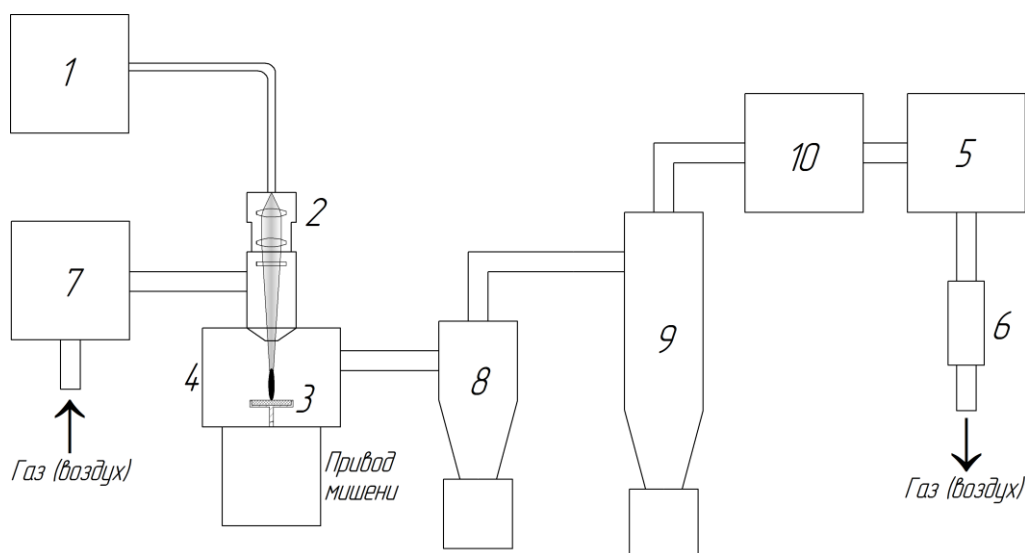


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки по получению нанопорошков методом лазерного испарения

Испарение проводилось импульсами излучения волоконного иттербиевого лазера ЛС-07-Н (длина волны 1,07 мкм, мощность 600 Вт). Длительность импульсов составляла 280 мкс, скважность – 2. Мишень устанавливалась в перетяжку сфокусированного пучка с диаметром 430 мкм, плотность мощности излучения при этом составляла 0,41 МВт/см². Для того чтобы поверхность оставалась в фокусе, по мере испарения мишень поднималась вверх. За счёт движения мишени лазерный луч перемещался по спирали таким образом, что скорость его скольжения по поверхности составляла 76 см/с.

Результаты и обсуждение

Производительность получения нанопорошка оказалась довольно низкой для данного метода и составила 2,7 г/ч, выход порошка при испарении одной мишени – 19 масс.%. Возможными причинами этого могут быть, во-первых, высокая прозрачность материала мишени для излучения волоконного лазера, во-вторых, малый коэффициент преломления смеси оксидов. Последний фактор также может приводить к увеличению глубины проникновения лазерного излучения в мишень и снижению скорости её испарения. Негативное влияние на процесс испарения также оказывает образование на поверхности мишени слоя оплава в виде вертикальных «сталагмитов». Когда впадины между ними становятся достаточно большими и почти достигают дна мишени, дальнейшее испарение представляется невозможным, что является причиной малого выхода нанопорошка.

На следующем этапе работы были проведены исследования качественного и количественного состава синтезированного нанопорошка.

Для определения фазового состава порошка был выполнен его рентгенофазовый анализ. На Рисунке 2 и в Таблице 1 приведены полученные результаты. По данным РФА материал содержит четыре фазы: шпинель, оксид алюминия, оксид магния и оксид железа – магнетит.

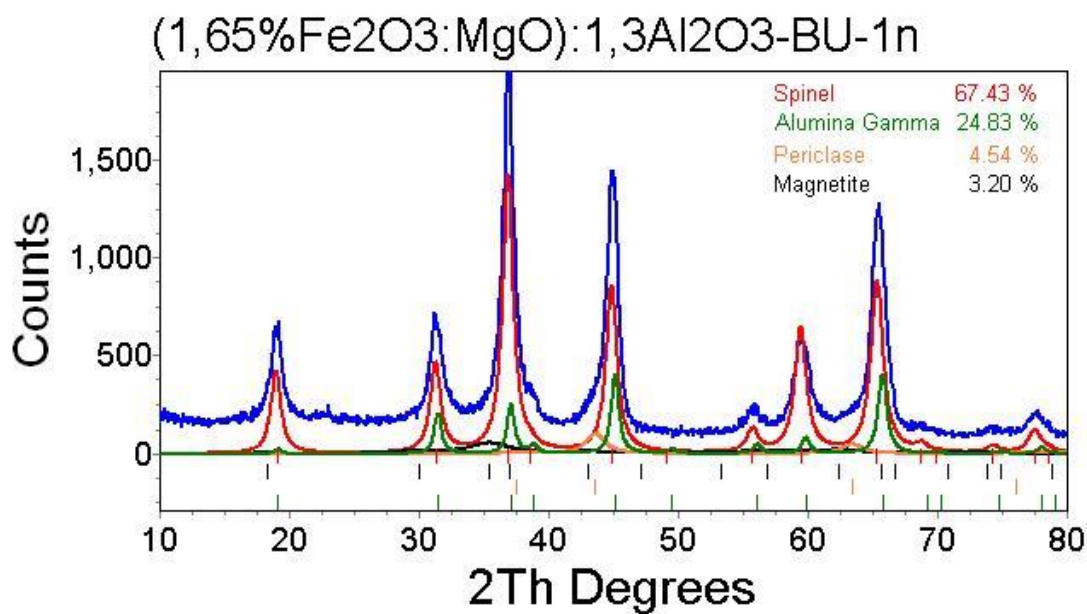


Рисунок 2 – Дифрактограмма нанопорошка Fe:MgAl₂O₄

Таблица 1 – Фазовый состав нанопорошка Fe:MgAl₂O₄

Фаза	Доля, масс. %	Область когерентного рассеяния, нм	Период решётки, Å	Литературное значение периода решётки, Å
MgAl ₂ O ₄	67,43	8,8	8,08(2)	8,0831
γ – Al ₂ O ₃	22,83	13	8,03(2)	7,939
MgO	4,54	4,8	4,15(2)	4,2112
Fe ₃ O ₄	3,20	2,3	8,41(5)	8,396

Кристаллические решётки фаз MgAl₂O₄ и γ – Al₂O₃ являются похожими по структуре. По результатам анализа период решётки шпинели незначительно отличается от своего теоретического значения, а измеренный период решётки γ – Al₂O₃ ближе по величине к периоду фазы шпинели, чем к своему литературному значению. Это означает, что в состав решётки оксида алюминия, возможно, вошли магний или железо, и данная фаза представляет собой твёрдый раствор на основе γ – Al₂O₃.

Вопреки ожиданиям, не произошло полного перехода оксидов в шпинель (в нанопорошке присутствует несколько фаз), и атомы железа не вошли в структуру шпинели (об этом говорит наличие отдельной фазы Fe_3O_4). Причиной этого может быть слишком быстрое остывание наночастиц в лазерном факеле. Как было показано в [8] остывание лазерного факела происходит в течение менее 1 мс. По всей видимости, этого времени недостаточно для формирования кристаллической решётки шпинели из вышеуказанных фаз. Другой возможной причиной могла стать большая разница в температурах испарения оксидов: имеющие более высокие температуры испарения оксиды магния и алюминия (3600°C и 2980°C соответственно) конденсируются быстрее, чем оксид железа (2623°C). Предположительно, полное фазовое превращение произойдёт при спекании керамики из полученного нанопорошка.

Удельная поверхность порошка, измеренная анализатором TriStar3000, оказалась равна $104 \text{ м}^2/\text{г}$. Так как форма наночастиц, получаемых методом лазерного испарения близка к сферической, с помощью этой величины можно оценить среднемассовый размер частиц по формуле:

$$d = \frac{6}{S_{\text{уд}} \cdot \rho}$$

где d – среднемассовый диаметр частиц, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, ρ – плотность нанопорошка, рассчитанная с учётом массовых долей всех фаз.

Рассчитанный таким образом среднемассовый диаметр частиц составил примерно 16 нм. Полученная величина достаточно близка к значениям областей когерентного рассеяния, из чего можно сделать вывод о слабой степени агломерации наночастиц.

Для определения элементного состава нанопорошка был проведен анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Отличие химического состава мишени от состава нанопорошка представлено в Таблице 2.

Таблица 2 – Элементный состав нанопорошка $\text{Fe:MgAl}_2\text{O}_4$ и исходной мишени (за 100 ат.% принята сумма атомных концентраций Fe, Al и Mg в образце)

Элемент	Доля, ат.%	
	Мишень	Нанопорошок
Fe	1,53	1,71
Al	47	49,95
Mg	51,47	48,34

Причиной увеличения доли атомов железа и алюминия в нанопорошке относительно исходной мишени являются меньшие температуры плавления оксидов железа и алюминия (1565°C и 2050°C соответственно) по сравнению с оксидом магния (2850°C), из-за чего их концентрации в расплаве, паре и, следовательно, в нанопорошке оказываются выше, чем в исходной мишени.

Исходя из результатов проведённых анализов, была рассчитана химическая формула нанопорошка в виде $(x \cdot \text{FeO} : y \cdot \text{MgO}) : z \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Количество оксида магния было принято равным единице. Таким образом, изготовленный порошок имеет состав $(3,49 \text{ mol.} \% \text{FeO} : \text{MgO}) : 1,23 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Заключение

Волоконным иттербиевым лазером синтезирован нанопорошок $(3,49 \text{ mol.} \% \text{FeO} : \text{MgO}) : 1,23 \text{ Al}_2\text{O}_3$, состоящий из частиц со среднемассовым размером 16 нм. Достаточно близкие по величине значения ОКР и рассчитанный среднемассовый диаметр частиц позволяют утверждать о малой степени агломерации частиц в изготовленном нанопорошке.

Причинами низкой производительности процесса получения и малого массового выхода порошка, вероятно, являются высокая прозрачность для излучения волоконного лазера и малый коэффициент преломления материала мишени, а также образование в ходе испарения значительных неоднородностей поверхности мишени.

Полученный нанопорошок состоит из четырёх фаз: шпинель MgAl_2O_4 , оксид алюминия $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, оксид магния MgO и оксид железа Fe_3O_4 . Это может быть вызвано двумя причинами: слишком быстрым остыванием пара и различием в температурах испарения используемых оксидов, а, следовательно, и в скоростях их конденсации. Этим же обусловлено то, что железо не вошло в решётку шпинели, а сформировало отдельную фазу.

Отличия в элементных составах испаряемой мишени и готового порошка, а именно увеличение доли атомов железа и алюминия (на 0,18 и 2,95 at.%) и уменьшение доли магния (на 3,13 at.%), вызваны различиями в температурах плавления используемых оксидов.

Авторы выражают благодарность Медведеву А.И. за проведение рентгенофазового анализа, Дёминой Т.М. за анализ удельной поверхности и Лисиенко Д.Г. за проведение элементного анализа.

Благодарность

Работа выполнена в рамках темы государственного задания №0389-2014-0027, а также при частичной поддержке гранта РФФИ №17-08-00064.

Библиографический список

1. Лазер на ZnSe:Fe^{2+} с энергией излучения 1,2 Дж при комнатной температуре / С. Д. Великанов [и др.] // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46, № 1. – С. 11–12.
2. Лазер на монокристалле ZnS:Fe^{2+} , возбуждаемый при комнатной температуре электроразрядным HF-лазером / С. Д. Великанов [и др.] // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46, № 9. – С. 769–771.
3. Многофункциональная оптическая керамика из алюмомагниево-шпинели / М. В. Мальцев [и др.] // Оптический журнал. – 1993. – Т. 60, № 1. – С. 55–56.
4. Лазерная керамика. Ч. 1. Методы получения / С. Г. Гаранин [и др.] // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77, № 9. – С. 52–68.
5. Лисенков В. В. Взаимодействие излучения мощного волоконного иттербиевого лазера с диэлектрическими неоднородными мишенями / В. В. Лисенков, В. В. Осипов, В. В. Платонов // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, № 10. – С. 78–84.
6. Исследование воздействия импульсов мощного волоконного иттербиевого лазера на вещество с неоднородным показателем поглощения. Ч. 2. Получение и характеристики нанопорошков $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ / В. В. Осипов [и др.] // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 5. – С. 97–105.
7. Осипов В. В. Лазерный синтез нанопорошков в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната / В. В. Осипов, В. В. Лисенков, В. В. Платонов // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 1. – С. 103–110.
8. Эволюция лазерного факела в процессе получения нанопорошка с использованием волоконного иттербиевого лазера / В. В. Осипов [и др.] // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46, № 9. – С. 821–828.